Über die Reaktionen der Wolframsäure und Molybdänsäure mit basischen Oxyden in pulverförmigen Gemengen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Friedrich Westerholt aus Bremen

GÖTTINGEN 1924

Druck von Gebrüder Engelhardt A.-G., Eisenach

Über die Reaktionen der Wolframsäure und Molybdänsäure mit basischen Oxyden in pulverförmigen Gemengen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Friedrich Westerholt aus Bremen

GÖTTINGEN 1924

Druck von Gebrüder Engelhardt A.-G., Eisenach

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1924

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter und dem
Andenken meines teuren Vaters.

Inhalt:

Seite

Einleitung 5

Die Reaktionen der Wolframsäure 5

Die Reaktionen der Molybdänsäure 12

Die Einwirkung von Cerdioxyd auf gefällte Kieselsäure . . . 16

Ueber die Beteiligung geringer Flüssigkeitsmengen an den untersuchten Reaktionen 17

Die Bildungswärme einiger Wolframate und Molybdate . . . 20

Die Kinetik der Bildungsreaktionen der Wolframate und Molybdate 22

Schluß 30

Nach der Thermodynamik[1]) können Additionsreaktionen im festen Zustande nur dann verlaufen, wenn sich bei ihnen Wärme entwickelt. Wenn diese Wärmeentwickelung erheblich ist und die Abweichungen vom Neumann-Koppschen Gesetz der Additivität der spezifischen Wärmen gering sind, dann muß die Reaktion vollständig werden. Gleichgewichte können sich nur dann bei einer bestimmten Temperatur einstellen, wenn

1. das Neumann-Koppsche Gesetz nicht gilt und
2. die Wärmeentwicklung bei den Reaktionen gering ist.

Es ist praktisch von großem Interesse, wie weit die Reaktionen im festen Zustande vor sich gehen und wie die Ausbeute erhöht werden kann.

Man muß sich hierbei wohl bewußt sein, daß jede Spur von Flüssigkeit außerordentlich stark die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen kann. Diese Flüssigkeiten können sein: 1. Hydratische Schmelzen, 2. Eutektika, 3. Polyeutektika. Wenn das Zustandsdiagramm bekannt ist, dann sind auch die betreffenden eutektischen Temperaturen bekannt, und dann kann beurteilt werden, ob die betreffende Reaktion in Abwesenheit geringer Flüssigkeiten verläuft. Auf diese Weise stellte Masing[2]) fest, daß die Reaktion $3\ Mg + 2\ Sb = Mg_3Sb_2$ mit einer besonders großen Wärmetönung weit unterhalb des tiefsten eutektischen Punktes, also zwischen festen Phasen verläuft (bei 340°). Auch in den Gemischen von $Pb + 2\ Mg$, $Sn + 2\ Mg$, $2\ Zn + Mg$ tritt die Reaktion schon im Temperaturgebiet unterhalb der eutektischen Temperatur ein.

Eine sehr empfindliche Methode, um geringe Mengen Flüssigkeit in Gemengen von Salzen nachzuweisen, ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Leitvermögen steigt bei dem Vorhandensein einer Spur von Flüssigkeit sehr schnell an. Es wurde mittels der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Telephon an zylindrischen Pastillen von 1,0 mm Dicke und 1 qcm Querschnitt gemessen. Die Ag-Elektroden wurden mit einem Druck von 2,2 kg an die Pastille gepreßt.

Die Reaktion der Wolframsäure VO_3.

Die käufliche WO_3 wurde in folgender Weise gereinigt: Sie wurde in NH_3 gelöst; aus der konzentrierten Lösung schied sich Ammoniumparawolframat ab, welches beim Glühen reine WO_3 ergab. Sie enthielt offenbar noch Spuren von K und Na; denn sie gab die Flammenreaktion und färbte sich beim Glühen schwach grünlich.

[1]) Tammann, Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. 18. Juli 1924.

[2]) Z. anorg Ch. 62 (1909) 265.

Die Pulver wurden im Achatmörser bis zur durchschnittlichen Korngröße von 0,005—0,007 mm gepulvert, einzeln gut ausgeglüht und, im Wägegläschen durch Schütteln gut durchmischt, um das geschützte Thermoelement im Porzellanrohr mäßig festgestampft und erhitzt. Bei der Aufnahme der Erhitzungskurve wurde nach je 10 sec. die Temperatur abgelesen. Durch ein zweites Erhitzen wurde die Ofenkurve ermittelt und mit der ersten Erhitzungskurve verglichen. Die Fläche, begrenzt von der Ofenkurve und der ersten Erhitzungskurve, muß nahezu prop. sein dem Produkt aus der umgesetzten Menge in Molen und der bei der Reaktion pro Mol entwickelten Wärme.

1. WO_3 und CeO_2.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von WO_3 und CeO_2 ist in Fig. 1 dargestellt.

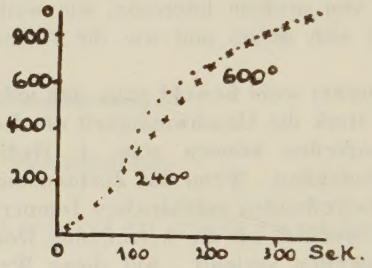

Fig. 1.

Die Punkte beziehen sich auf die erste Erhitzungskurve, die Kreuze auf die Ofenkurve. Man erkennt, daß bei 240° die erste Abweichung von der Ofenkurve eintritt.

Das gelbe Gemisch war nach dem ersten Erhitzen weiß geworden. An den Wandungen hatten sich kleine Kriställchen von Cerwolframat $Ce_2(WO_4)_3$ gebildet (quadratische Oktaeder).

Die Analyse des Erhitzungsproduktes wurde in folgender Weise durchgeführt: Die WO_3 wurde mit heißem verdünnten NH_3 herausgelöst und als WO_3 bestimmt. Diese Art der Bestimmung der WO_3 wurde auch bei der Analyse der Mischungen anderer Oxyde mit WO_3 durchgeführt, da sie gut übereinstimmende Resultate ergab Die beim Erhitzen gebildeten Wolframate und Molybdate sind in NH_3 sehr viel schwerer löslich als die aus Lösungen gefällten, welche sich in ammoniakalischem Wasser unter Bildung von Metallammoniakwolframaten und Metallammoniakmolybdaten lösen.

Das in die Reaktion nicht eingetretene CeO_2 wurde mittels HJ nach Bunsen bestimmt.

Es wurde folgendes Resultat erhalten:

Von 2,0585 g Gemisch, enthaltend 0,8075 g CeO_2 und 1,2510 g WO_3, ließen sich herauslösen: 0,1876 g CeO_2, also 33,24% des vorhandenen CeO_2 und 0,0004 g WO_3, also 0,03% der vorhandenen WO_3. Es sind

also 0,6199 g CeO_2 mit 1,2506 g WO_3 in Reaktion getreten oder 0,003598 Mole CeO_2 mit 0,005391 Molen WO_3.

Die entstandene Verbindung enthält also auf 1 Mol CeO_2 ... 1,4983 Mole WO_3 oder auf 1 Mol Ce_2O_3 ... 2,9966 Mole WO_3 und hat die Formel $(Ce_2O_3)_1(WO_3)_3$. Bei der Wiederholung der Analysen desselben Erhitzungsproduktes ergab sich, daß 0,9995 Mole WO_3 mit 0,6672 Molen CeO_2 und 0,9991 Mole WO_3 mit 0,6891 Molen CeO_2 sich verbunden hatten.

Die Bildung des Cerwolframats kann auch in folgender Weise gezeigt werden: Da weder CeO_2 noch das Cerwolframat durch H_2 bei Rotglut reduziert werden, wohl aber die WO_3, so mußte, wenn die WO_3 aus dem Reaktionsprodukte beim erstmaligen Erhitzen verschwunden war, H_2 auf dasselbe einen sehr geringen Einfluß haben. Aus der Gewichtsabnahme des Porzellanschiffchens ergab sich, daß nur 0,05% der angewandten WO_3 reduziert waren. Das Reaktionsprodukt war schwach grau geworden.

Während der Reaktion

$$2\ CeO_2 + 3\ WO_3 = Ce_2(WO_4)_3 + \tfrac{1}{2}\ O_2$$

entwickelt sich Sauerstoff. Preßt man aus den Komponenten eine Pastille und erhitzt sie im CO_2-strome, so kann man den entwickelten O_2 über Kalilauge auffangen. 2,9330 g der molaren Mischung ergaben beim Erhitzen bis 600° 22,52 ccm O_2. Die jodometrische Bestimmung ergab, daß sich 63,52% CeO_2 umgesetzt hatten. Diesem Umsatze würde eine Sauerstoffentwickelung von 23,15 ccm entsprechen. Beim Erhitzen von lockerem Pulver war der Umsatz verschwindend gering.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer Pastille, bestehend aus molaren Mengen CeO_2 und WO_3, in Abhängigkeit von der Temperatur, ergab die Kurve Fig. 2. Der Widerstand der 1 mm dicken Pastille

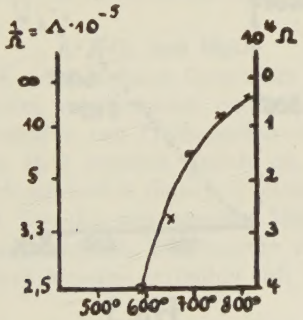

Fig. 2.

erreichte erst bei 600° eine meßbare Größe von 4.10^4 $\frown$. Bei 800 Grad war er nur noch 4000 $\frown$. Bei der Bildung des $Ce_2(WO_4)_3$ zwischen 240 und 600° ist also die Mitwirkung auch geringer Flüssigkeitsmengen ausgeschlossen. Während der Reaktion ändert sich der Widerstand stetig mit der Temperatur, doch blieb er so groß, daß eine genauere Bestimmung desselben mit der benutzten Anordnung nicht durchzuführen war.

2. WO_3 und CaO.

Die Erhitzungskurve molarer Mengen von CaO und WO_3 zeigt eine exotherme Reaktion, die bei 580° einsetzt. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 100°/30 sec. und einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 100°/70 sec. tritt die Reaktion bei 580 Grad ein. Bei beiden Erhitzungsgeschwindigkeiten tritt eine sehr starke Abweichung von der Ofenkurve ein. Bei der größeren Erhitzungsgeschwindigkeit bildet sich eine Spitze auf der ersten Erhitzungskurve, während eine solche bei der geringeren Erhitzungsgeschwindigkeit fehlt.

Zwecks Analyse wurde der Kalk in der Siedehitze mit einer Lösung, die 2% CH_3COOH und 10% CH_3COONH_4 enthielt, herausgelöst und durch Zusatz von H_2SO_4 und Alkohol als Sulfat gefällt. In Reaktion traten:

94,12%, 94,11%, 93,95% der vorhandenen Kalkmenge mit 92,11%, 92,70%, 92,45% der vorhandenen WO_3-menge. Diese Mengen stehen im Mittel in einem Molenverhältnis 1 : 0,982. Es hat sich also $CaWO_4$ (Scheelit) gebildet.

Eine aus den Komponenten gepreßte Pastille von 1 mm Dicke zeigte bei 630° einen Widerstand von $4 \cdot 10^4$ Ω. Dieser Widerstand sank bis 800° auf 3000 Ω. Die Bildung des $CaWO_4$ ist also eine Reaktion, die sich ohne Beteiligung geringer Mengen von Flüssigkeit vollzieht; denn wenn bei der Temperatur des Beginns der Reaktion geringe Flüssigkeitsmengen aufgetreten wären, so müßte bei dieser Temperatur der Widerstand außerordentlich schnell abnehmen.

3. WO_3 und CaO.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von $CaCO_3$ und WO_3 ist in Fig. 3 wiedergegeben.

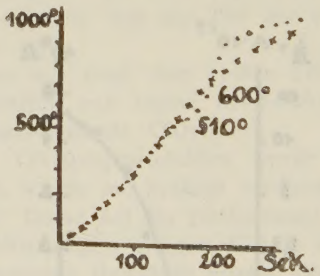

Fig. 3.

Bei 510° beginnt die CO_2-entwickelung, die in Abwesenheit der WO_3 erst bei 930° unter einer sehr langdauernden Verzögerung des Temperaturanstiegs eintreten würde. In Gegenwart der WO_3 ist die Temperatur des Beginns der CO_2-abspaltung etwa um 400° erniedrigt. Während der CO_2-abspaltung beginnt die stark exotherme Reaktion mit dem gebildeten Kalk. Die Wärmebindung bei der CO_2-abspaltung wird schon nach kurzer Zeit überkompensiert.

In Reaktion traten:

65,23%, 65,20% des angewandten CaO mit 65,37%, 65,09% der vorhandenen WO_3. Diese Mengen stehen im Mittel im Molenverhältnis 1 : 0,998. Es hat sich also $CaWO_4$ gebildet.

4. WO_3 und $BaCO_3$.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von $BaCO_3$ und WO_3 läßt bei 75 Grad eine Verzögerung und von 300 Grad ab eine Beschleunigung des Temperaturanstiegs erkennen.

Bei 75° beginnt die CO_2-entwickelung, die in Abwesenheit der WO_3 bei 1360° eintreten würde. Die Wärmebindung bei der CO_2-abspaltung wird auch hier größtenteils durch die Bildungswärme des Wolframats überkompensiert.

Es traten in Reaktion:

99,01%, 99,22% der vorhandenen WO_3 mit

99,42%, 99,27% des vorhandenen BaO. Diese Mengen stehen im Molenverhältnis 1 : 0,997. Es hat sich $BaWO_4$ gebildet. Der Baryt wurde mit der sauren Ammoniumazetatlösung herausgelöst und als $BaSO_4$ bestimmt.

5. WO_3 und $SrCO_3$.

Die erste Erhitzungskurve molarer Mengen von $SrCO_3$ und WO_3 liegt in ihrem ganzen Verlauf unterhalb der Ofenkurve. Die Bildungswärme des $SrWO_4$ vermag also die Wärmeabsorption der CO_2-entwickelung nicht zu kompensieren. Bei 95° beginnt die CO_2-abspaltung. Nach zweimaligem Erhitzen auf 700° enthielt das Erhitzungsprodukt keine CO_2 mehr.

Es reagierten:

79,31% 79,79% der vorhandenen WO_3 mit

81,70%, 81,90% des vorhandenen SrO. Diese in Reaktion getretenen Mengen stehen im Mittel im Molenverhältnis 1 : 0,974. Es hat sich also $SrWO_4$ gebildet.

6. WO_3 und MgO.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MgO und WO_3 läßt bei 300° den Beginn einer sehr schwach exothermen Reaktion erkennen. Von 600° an fielen Ofenkurve und Erhitzungskurve zusammen.

Da das $MgWO_4$ in H_2O ziemlich löslich ist, wurde das Reaktionsprodukt mit H_2O ausgelaugt und in diesen vereinigten Lösungen das MgO und die WO_3 bestimmt. Von der angewandten MgO-menge waren 18,73%, 17,59% und von der angewandten WO_3-menge waren 19,25%, 19,51% in Reaktion getreten. Diese Mengen verhalten sich wie 1 : 0,938. Es ist also $MgWO_4$ entstanden.

Die Bestimmung der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur einer 1 mm dicken Pastille aus MgO und WO_3 ergab, daß im Temperaturintervall des Verlaufs dieser Reaktion der Widerstand der Pastille so groß war, daß er mittels der gewöhnlichen Brückenschaltung nicht gemessen werden konnte. Daraus folgt, daß weder zu Beginn noch während der Reaktion merkliche Mengen irgendeiner eutektischen Flüssigkeit aufgetreten sind. Der Widerstand einer solchen Pastille betrug bei 650 Grad $4 \cdot 10^4$ Ω und fiel innerhalb 200 Grad auf 800 Ω.

7. WO_3 und BeO.

Die erste Erhitzungskurve molarer Mengen BeO und WO_3 fällt mit der zweiten zusammen.

Da das geglühte BeO in Säuren unlöslich ist, so konnte zur Bestimmung des Umsatzes nur die in Reaktion getretene WO_3 bestimmt werden. Es ergab sich, daß 4,89% und 3,95% WO_3 in Reaktion getreten waren. Das $BeWO_4$ ist bisher noch nicht dargestellt worden. Die Reaktion zwischen BeO und WO_3 verläuft bis zu 800° außerordentlich träge.

8. WO_3 und Fe_2O_3.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von Fe_2O_3 und WO_3, sowie von 1 Fe_2O_3 + 3 WO_3 fällt mit der Ofenkurve zusammen.

Der Unterschied der vorhandenen WO_3 und der mit NH_3 aus dem Erhitzungsprodukt extrahierten WO_3 betrug nur 0,05% und 0,19%. Bis 800° reagieren also Fe_2O_3 und WO_3 nicht merklich.

9. WO_3 und FeO.

Es wurde versucht, reines FeO nach der Methode von Glaser[1]) darzustellen, nach der sich FeO bildet, wenn man Fe_2O_3 im Wasserstoffstrome auf 330° ungefähr 2 Stunden lang erhitzt. Da sich das entstandene FeO beim Zutritt der Luft als pyrophorisch erwies, wurde es 12 Stunden lang in der Wasserstoffatmosphäre belassen; alsdann hatte es die pyrophorische Eigenschaft verloren[2]). Das Reaktionsprodukt enthielt 9,5% Fe_2O_3.

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von FeO und WO_3 entfernt sich von 200° ab von der zweiten Erhitzungskurve. Von 800 Grad ab fallen die beiden Erhitzungskurven fast zusammen. Das ursprünglich gelbgrüne Gemisch war nach dem Erhitzen schwarzbraun geworden.

Da das $FeWO_4$ in verdünnten Säuren schwer löslich ist, wurde aus dem Reaktionsprodukt das überschüssige FeO mit verdünnter H_2SO_4 ausgezogen und mit $KMnO_4$ titriert. Es ergab sich, daß 60,11% und 58,92% des vorhandenen FeO mit 58,49% und 57,42% der vorhandenen WO_3 in Reaktion getreten waren. Diese Mengen stehen im mittleren Molenverhältnis 1 : 0,966. Es hat sich also $FeWO_4$ gebildet.

Der Widerstand einer aus den Komponenten gepreßten Pastille von 1 mm Dicke hatte bei 200° eine Größe von 15 000 Ω. Mit steigender Temperatur sank er stetig und hatte bei 400° einen Wert von nur 50 Ω. Eine FeO-pastille zeigte bei 200° einen Widerstand von 10 000 Ω, welcher im Temperaturgebiet von 200 bis 600° auf 20 Ω herabsank. Das FeO enthielt 2,35% Fe.

10. WO_3 und Al_2O_3.

Die Erhitzungskurven von Al_2O_3 + WO_3 und Al_2O_3 + 3 WO_3 zeigen denselben Verlauf wie die Ofenkurven. Mit verdünntem NH_3 konnte die angewandte WO_3 quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 36 (1903) 1.

[2]) Siewert J. 1864 (266)

11. Wo_3 und CuO.

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von CuO und WO_3 ist ein beschleunigter Temperaturanstieg zu erkennen, der bei 600 Grad beginnt. Bei 800 Grad fallen die erste Erhitzungskurve und die Ofenkurve zusammen. Die dunkelgraue Farbe des Gemisches hatte sich nach dem Erhitzen in ein orangegelb verwandelt.

Das nicht in Reaktion getretene CuO wurde in der Weise bestimmt, daß eine abgewogene Menge des Erhitzungsproduktes bei 135 Grad im H_2-strom reduziert wurde. WO_3 und Kupferwolframate verändern sich bei dieser Temperatur nicht. Eine zweite abgewogene Probe wurde mit kochender HCl behandelt. CuO und Kupferwolframate lösten sich, während die überschüssige WO_3 zurückblieb.

99,59% und 99,98% des vorhandenen CuO reagierten mit 99,89% und 99,91% der angewandten WO_3. Diese Mengen stehen im Molenverhältnis 1 : 1,04. Es hat sich also $CuWO_4$ gebildet.

$CuWO_4$ löst sich in kochender HCl zu einer klaren, hellgelben Lösung. Nach längerem Stehen fällt aus der erkaltenden Lösung WO_3 aus.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit einer aus den Komponenten gepreßten Pastille von 1 mm Dicke in Abhängigkeit von der Temperatur ergab ein stetiges Fallen des Widerstandes von 12 500 ⏝ auf 30 ⏝ im Temperaturgebiet von 200 bis 400 Grad. In demselben Temperaturintervall sank der Widerstand einer CuO-pastille von 8500 ⏝ auf 20 ⏝.

12. WO_3 und PbO.

Bei 480° ist auf der Erhitzungskurve molarer Mengen von WO_3 und PbO der Beginn einer Wärmeentwickelung sichtbar, die bei 700° ihr Ende erreicht. Die hellbraune Farbe des Gemisches war nach dem ersten Erhitzen in weiß übergegangen.

Das überschüssige PbO konnte mit verdünnter Essigsäure herausgelöst und als Sulfat bestimmt werden. Die in Reaktion getretenen Mengen waren 93,35%, 92,56% des vorhandenen PbO und 96,12%, 95,84% der angewandten WO_3. Ihr Molenverhältnis ist 1 : 0,97. Die Formel der entstandenen Verbindung ist also $PbWO_4$ (Stolzit).

Die Reaktion verläuft ohne Mitwirkung von Flüssigkeit; denn die Leitfähigkeit einer Pastille aus PbO und WO_3 stieg stetig mit der Temperatur. Bei 610° erreichte sie den Wert von 40 000 reziproken ⏝. Bei 800 Grad betrug sie nur noch 4000 reziproke ⏝.

13. WO_3 und BaO.

Zwischen molaren Mengen von BaO und WO_3 vollzieht sich von 300° ab eine sehr starke exotherme Reaktion. Bei 550° werden die Erhitzungs- und Ofenkurve wieder identisch. Die Analyse ließ erkennen, daß 95,10% und 94,18% der eingewogenen WO_3 mit 96,33% und 95,02% des vorhandenen BaO reagiert hatten. Da diese Mengen im molaren Verhältnis 1 : 0,988 stehen, so hat sich $BaWO_4$ gebildet.

Die Bildung des $BaWO_4$ vollzieht sich im hydratischen Schmelzfluß. Eine Pastille aus BaO und WO_3 zeigt nämlich bei 300° ein plötzliches

Ansteigen der Leitfähigkeit. Der Widerstand von 40 000 ⏦ sank innerhalb 50° auf 0,5 ⏦.

Die Reaktionen der Molybdänsäure MoO_3.

Die MoO_3 wurde aus reinem Ammoniummolybdat durch Glühen im Verbrennungsrohre ihm trockenen Luftstrom hergestellt. Die folgenden Reaktionsgemische wurden nur bis 720° erhitzt, da die MoO_3 selbst schon bei 791° schmilzt.

1. MoO_3 und CeO_2.

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MoO_3 und CeO_2 ist von 200° an eine Beschleunigung des Temperaturanstiegs zu erkennen, die bei 680° beendet ist.

Die überschüssige MoO_3 wurde mit warmem, verdünnten NH_3 herausgelöst und als MoO_3 bestimmt. 53,68%, 52,58% der eingewogenen MoO_3 wurden extrahiert. Das CeO_2 konnte mit HJ nicht titriert werden, da die HJ auch die MoO_3 reduziert. Es wurde eine Pastille gepreßt aus den Komponenten und im CO_2-strome bis 650° erhitzt. Die Menge des hierbei entwickelten O_2 ergab die in Reaktion getretene Menge CeO_2 : 1,9370 g CeO_2 entwickelten 20,53 ccm O_2. Dieser Menge entsprechen 0,6317 g in Reaktion getretenen CeO_2 (32,61%). Die MoO_3-analyse der Pastille ergab 65,07% nicht herausgelöster MoO_3.

Die entstandene Verbindung enthält also auf 1 Mol CeO_2 . . . . 1,479 Mole MoO_3 oder auf 1 Mol Ce_2O_3 . . 2,958 Mole MoO_3. Sie hat also die Formel $Ce_2(MoO_4)_3$. Eine zweite Analyse ergab als Formel der Verbindung $(Ce_2O_3)_1 . (MoO_3)_{3,04}$.

Die Bestimmung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur einer aus MoO_3 und CeO_2 gepreßten Pastille ergab, daß sich der Widerstand im Temperaturgebiet dieser Reaktion stetig mit der Temperatur verringerte. Bei 605° erreichte er den Wert 40 000 ⏦. Er fiel bis 800° auf 3500 ⏦. Hieraus folgt, daß zu Beginn und während der Reaktion irgendwelche eutektische Flüssigkeiten nicht vorhanden waren.

2. MoO_3 und CaO.

Der Verlauf der Erhitzungskurve molarer Mengen MoO_3 und CaO ist von 425° an ein stark beschleunigter. Von 700 Grad ab fallen die erste Erhitzungs- und Ofenkurve wieder zusammen.

Die Analyse des Erhitzungsproduktes ergab, daß 92,42% und 92,15% des angewandten Kalks mit 90,77% und 90,17% der vorhandenen MoO_3 reagiert hatten. Da diese Mengen im molaren Verhältnis 1 : 0,98 stehen, so hat sich die Verbindung $CaMoO_4$ gebildet.

Auch bei dieser Reaktion ist der Einfluß irgendeiner Art von Flüssigkeit ausgeschlossen, wie die Leitfähigkeitskurve einer aus CaO und MoO_3 gepreßten Pastille in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Bei 655° betrug der Widerstand 40 000 ⏦. Er sank bis 800° auf 5500 ⏦.

3. MoO_3 und $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$.

Die ersten Erhitzungskurven der molaren Gemenge von $MoO_3 + CaCO_3$, $MoO_3 + BaCO_3$ und $MoO_3 + SrCO_3$ fallen in ihrem ganzen Verlauf mit

der Ofenkurve zusammen. Nur bei $BaCO_3 + MoO_3$ und $SrCO_3 + MoO_3$ ist der Temperaturanstieg bei 600 bzw. 700° ein etwas beschleunigter. Es wurde bis 720° erhitzt.

Es waren in Reaktion getreten: 85,75% und 86,17% des vorhandenen Kalks mit 85,19% und 85,49% der angewandten MoO_3, 98,66% und 99,39% des vorhandenen Baryt mit 86,89% und 96,92% der vorhandenen MoO_3 und 94,48% und 95,11% des angewandten SrO mit 92,12% und 92,15% der vorhandenen Menge MoO_3. Das Molenverhältnis dieser Mengen ist 1 CaO : 0,976 MoO_3, 1 BaO : 0,976 MoO_3 und 1 SrO : 0,974 MoO_3. Es haben sich also die betreffenden Molybdate gebildet. Die CO_2 war bei allen drei Reaktionen nach dem Erhitzen entwichen.

Da die Möglichkeit vorlag, daß es sich bei diesen Reaktionen um eutektische Schmelzprozesse handelt, wurden die Erhitzungskurven noch einmal, aber nur bis 600° aufgenommen. Die in Reaktion getretenen Mengen waren diesmal: 70,35% des vorhandenen Kalk, 87,92% des vorhandenen BaO und 77,39% des vorhandenen SrO. Eine eutektische Schmelze ist also bis 600° nicht anzunehmen.

4. MoO_3 und MgO.

Bei 425° ist auf der ersten Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MoO_3 und MgO der Beginn eines beschleunigten Temperaturanstiegs zu erkennen. Von 650° ab fällt sie mit der Ofenkurve zusammen.

Da das $MgMoO_4$ in warmem H_2O ziemlich leicht löslich ist, wurde das Erhitzungsprodukt mit H_2O ausgelaugt und in der erhaltenen Lösung das MgO und die MoO_3 bestimmt. Es gingen in Lösung: 30,85% und 30,58% des eingewogenenMgO und 30,03% und 29,89% der vorhandenen MoO_3. Diese extrahierten Mengen stehen im molaren Verhältnis 1 : 0,998. Es ist also $MgMoO_4$ entstanden.

Der Widerstand einer Pastille, gepreßt aus MgO und MoO_3, beträgt bei 620° 40 000 Ω. Bis 800 Grad sinkt er stetig mit der Temperatur auf 4280 Ω. Die Bildung des $MgMoO_4$ fällt also in ein Temperaturgebiet, in welchem sich keine eutektische Flüssigkeiten gebildet haben.

5. MoO_3 und BeO.

Zwischen molaren Mengen MoO_3 und BeO vollzieht sich zwischen 400 und 600° eine schwach exotherme Reaktion. $BeMoO_4$ ist in H_2O löslich. Es konnten also in wässerigen Auszügen des Erhitzungsproduktes die in Reaktion getretenen Mengen BeO und MoO_3 bestimmt werden. Sie betrugen 31,36% und 31,61% des eingewogenen BeO und 30,62% und 31,11% der angewandten MoO_3. Diese Mengen stehen im molaren Verhältnis 1 : 0,981. Es handelt sich also um die Bildung von $BeMoO_4$.

Die Leitfähigkeit einer aus den beiden Komponenten bestehenden Pastille nimmt stetig mit der Temperatur zu. Bei 480° beträgt sie 40 000 reziproke Ω. Sie steigt von 480 bis 800° proportional der Temperatur auf 2000 reziproke Ω. Auch bei dieser Reaktion ist die Entstehung einer eutektischen Schmelze nicht anzunehmen.

6. MoO_3 und Al_2O_3.

Zwischen molaren Mengen MoO_3 und Al_2O_3 sowie zwischen 3 MoO_3 + Al_2O_3 ist auf den Erhitzungskurven keine Einwirkung zu bemerken. Mittels

NH_3 konnte die eingewogene MoO_3 wieder vollkommen herausgelöst werden.

7. MoO_3 und CuO.

Zwischen 615 und 720° spielt sich zwischen molaren Mengen MoO_3 und CuO eine stark exotherme Reaktion ab. Das ursprünglich dunkelbraune Pulver war nach dem Erhitzen gelbbraun geworden.

Das nicht in Reaktion getretene CuO wurde durch Reduktion im H_2-strome bei 135° bestimmt. MoO_3 allein wird erst bei 500 Grad reduziert. Eine zweite Probe des Erhitzungsproduktes wurde mit kochender, konzentrierter HCl behandelt und die ungelöst gebliebene MoO_3 gewogen. MoO_3 ist in konzentrierter HCl unlöslich. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß 98,57% und 97,99% CuO mit 97,16% und 98,05% MoO_3 reagiert hatten. Da diese Mengen in einem molaren Verhältnis 1 : 0,993 stehen, ist die Formel des entstandenen Produktes $CuMoO_4$.

$CuMoO_4$, welches bisher noch nicht dargestellt werden konnte, da sich durch Fällung aus wässeriger Lösung kompliziert zusammengesetzte Molybdate bilden, ist ein hellgelbbraunes Pulver, welches sich in konzentrierter reiner HCl zu einer klaren, hellgelben Flüssigkeit löst. Auch löst es sich in konzentriertem NH_3.

Eine Pastille aus CuO und MoO_3 zeigt bei 200° einen Widerstand von 20 000 ⏦. Er fällt mit steigender Temperatur schnell und stetig und hat bei 350° einen Wert von nur noch 20 ⏦. Der große Temperaturkoeffizient dieser Pastille ist auf die Anwesenheit des CuO zurückzuführen.

8. MoO_3 und Fe_2O_3.

Auf den Erhitzungskurven von 1 Fe_2O_3 + 1 MoO_3 und von 1 Fe_2O_3 + 3 MoO_3 ist bis 700° keine Reaktion zu erkennen. Die eingewogene MoO_3 konnte mit NH_3 quantitativ wieder herausgelöst werden.

9. MoO_3 und FeO.

Ein molares Gemenge von FeO und MoO_3 gibt eine Erhitzungskurve, auf der zwischen 320 und 580° ein beschleunigter Temperaturanstieg zu bemerken ist.

Das überschüssige FeO wurde mit verdünnter H_2SO_4 herausgelöst und mit $KMnO_4$ titriert. Die in Reaktion getretenen Mengen, 24,19% und 24,39% FeO und 25,38% und 24,91% MoO_3 haben als Molenverhältnis 1 : 1,02. Es hat sich demnach $FeMoO_4$ gebildet.

Von 250° ab fällt der Widerstand einer aus FeO und MoO_3 bestehenden Pastille von 10 000 ⏦ innerhalb 150° auf 30 ⏦ stetig mit der Temperatur.

10. MoO_3 und PbO.

Beim Erhitzen von molaren Gemengen PbO und MoO_3 findet zwischen 460 und 700° eine Reaktion mit starker Wärmeentwickelung statt. Die Analyse ergab, daß 96,50% und 96,63% PbO mit 94,99% und 95,41% MoO_3 reagiert hatten. Da das molare Verhältnis dieser Mengen 1 : 0,991 ist, so ist $PbMoO_4$ entstanden.

Diese Reaktion findet offenbar ohne Beteiligung von Flüssigkeit statt; denn eine Leitfähigkeitsmessung ließ erkennen, daß bei 670° der Widerstand noch 40 000 Ω betrug und von 670 bis 800° stetig mit der Temperatur auf 5000 Ω herabsank.

11. MoO_3 und BaO.

Bei 290° ist auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MoO_3 und BaO der Beginn einer stark exothermen Reaktion zu bemerken, die bis 580° andauert.

Es hatten reagiert: 94,22% und 94,68% BaO mit 91,56% und 91,98% MoO_3. Da diese Mengen ein Molenverhältnis 1 : 0,972 haben, so hat sich $BaMoO_4$ gebildet.

Die Reaktion findet im hydratischen Schmelzfluß statt, da der Widerstand einer aus dem Gemisch gepreßten Pastille bei 290° plötzlich innerhalb 50° von 40 000 Ω auf 0,4 Ω sank.

Die Einwirkung von Cerdioxyd CeO_2 auf gefällte Kieselsäure SiO_2.

Die erste Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von CeO_2 und SiO_2 liegt von 290° an unterhalb der Ofenkurve. Die weiße Farbe des Gemisches war in eine schwach rötliche übergegangen. Die nicht in Reaktion gegangene SiO_2 wurde mit warmer verdünnter KOH gelöst und als SiO_2 bestimmt. Das CeO_2 konnte mit HJ titriert werden.

Es reagierten 66,91% und 66,71% CeO_2 mit 38,03% und 38,51% SiO_2. Da diese Mengen im molaren Verhältnis $1 Ce_2O_3 : 3{,}046\ SiO_2$ stehen, handelt es sich bei der entstandenen Verbindung um $Ce_2(SiO_3)_3$.

Durch Erhitzen einer aus dem Gemisch gepreßten Pastille konnte der bei der Reaktion $2\ CeO_2 + 3\ SiO_2 \quad Ce_2(SiO_3)_3 + \frac{1}{2}\ O_2$ entweichende O_2 aufgefangen werden. 1,25 g CeO_2 entwickelten 22,55 ccm O_2. Dem durch Titration festgestellten Umsatz von 57,25% CeO_2 entspricht eine O_2-menge von 23,26 ccm. Beim Erhitzen von lockerem Pulver war der Umsatz gering.

Der Widerstand einer Pastille aus CeO_2 und SiO_2 war bei 700° noch außerordentlich groß (Größenordnung 10^5 Ω). Bei 750° betrug er 40 000 Ω, bei 800° 32 000 Ω. Es ist hierdurch erwiesen, daß bei der Reaktion die Bildung einer Schmelze keine Rolle spielt.

Folgende Tabelle enthält eine Uebersicht über die umgesetzten Mengen der obigen Reaktionen:

Ausgangsstoffe erhitzt bis 800°	In Reaktion getreten in % WO_3	Ausgangsstoffe erhitzt bis 700°	In Reaktion getreten in % MoO_3
$WO_3 + CeO_2$	99,97	$MoO_3 + CeO_2$	65,07
$WO_3 + CaO$	93,98	$MoO_3 + CaO$	90,47
$WO_3 + BaO$	94,54	$MoO_3 + BaO$	94,45
$WO_3 + CaCO_3$	65,23	$MoO_3 + CaCO_3$	85,39
$WO_3 + BaCO_3$	99,04	$MoO_3 + BaCO_3$	96,91
$WO_3 + SrCO_3$	79,79	$MoO_3 + SrCO_3$	92,31
$WO_3 + MgO$	19,38	$MoO_3 + MgO$	29,96
$WO_3 + BeO$	4,42	$MoO_3 + BeO$	31,36
$WO_3 + Fe_2O_3$	0,00	$MoO_3 + Fe_2O_3$	0,00
$WO_3 + FeO$	54,92	$MoO_3 + FeO$	25,39
$WO_3 + Al_2O_3$	0,00	$MoO_3 + Al_2O_3$	0,00
$WO_3 + CuO$	99,90	$MoO_3 + CuO$	97,61
$WO_3 + PbO$	96,12	$MoO_3 + PbO$	95,20

Vergleicht man das Reaktionsvermögen der basischen Oxyde auf WO_3 und MoO_3, so ergibt sich, daß die Einwirkung von MoO_3 auf BeO und MgO stärker ist als die von WO_3. Beim CuO, BaO, CaO und PbO ist ein wesentlicher Unterschied nicht vorhanden, und beim CeO_2 und FeO ist die Einwirkung auf WO_3 stärker als auf MoO_3.

Ueber die Beteiligung geringer Flüssigkeitsmengen an den untersuchten Reaktionen.

Ob in einer Pastille pulverförmiger Kristallarten in einem gewissen Temperaturintervall geringe Flüssigkeitsmengen auftreten oder nicht, kann durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes festgestellt werden. Diese Methode ist, wie aus folgendem hervorgeht, von großer Empfindlichkeit.

Preßt man aus gefällter und geglühter Kieselsäure Pastillen mit geringem Zusatz von $PbCl_2$ und bestimmt den Widerstand solcher Pastillen von 1 mm Dicke in der Brückenschaltung mit Telephon, so ergibt sich die in Fig. 4 dargestellte Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Um einen guten Kontakt der Elektroden mit den Pastillen herzustellen, wurden an die Pastille zwei Silberelektroden mit einem Druck von 2,2 kg/cm² gepreßt.

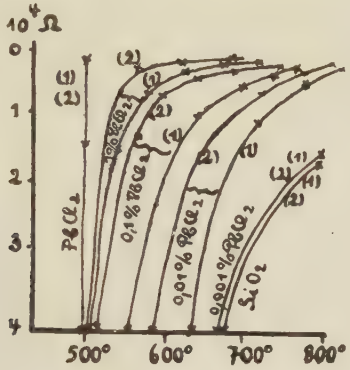

Fig. 4.

Bei tieferen Temperaturen ist der Widerstand der Pastillen ohne und mit Zusatz von $PbCl_2$ so groß, daß er mit jener Vorrichtung nicht gemessen werden konnte. Von 40 000 Ω nach kleineren Widerständen hin konnte aber der Widerstand dieser Pastillen in Abhängigkeit von der Temperatur bequem verfolgt werden. Beim Schmelzpunkt des $PbCl_2$, 495°, nimmt der Widerstand diskontinuierlich bis auf einen ganz geringen Wert ab. Bei einer Pastille, die nur 1% $PbCl_2$ enthält, tritt eine sehr starke Abnahme bei 510° ein. Mit abnehmenden Mengen an $PbCl_2$ wächst die Temperatur, bei der die starke Abnahme des Widerstandes eintritt, und der ganz geringe Widerstand wurde auch bei 800° nicht mehr erreicht.

Erhißt man dieselben Pastillen nach dem Abkühlen zum zweiten Male und mißt den Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur, so verschieben sich die Widerstandswerte von 40 000 Ω an nach kleineren Widerständen zu niedrigeren Temperaturen. In Fig. 4 sind die Widerstandskurven bei der ersten Erhißung mit (1), bei der zweiten Erhißung mit (2) bezeichnet. Die starke Abnahme des Widerstandes beim zweiten

Erhitzen ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich das flüssige $PbCl_2$ besser in der Pastille verteilt hat, wodurch mehr zusammenhängende, gutleitende flüssige Schichten entstanden sind. Ein drittes Erhitzen schien von geringem Einfluß auf die Widerstandskurve zu sein. 0,00001 $PbCl_2$ ist also in einer SiO_2-pastille bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des $PbCl_2$ noch deutlich nachzuweisen.

In derselben Weise, jedoch nur bei einmaligem Erhitzen, wurde der Widerstand von Pastillen aus den untersuchten Reaktionsmengen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Fig. 5 gibt diese Resultate wieder.

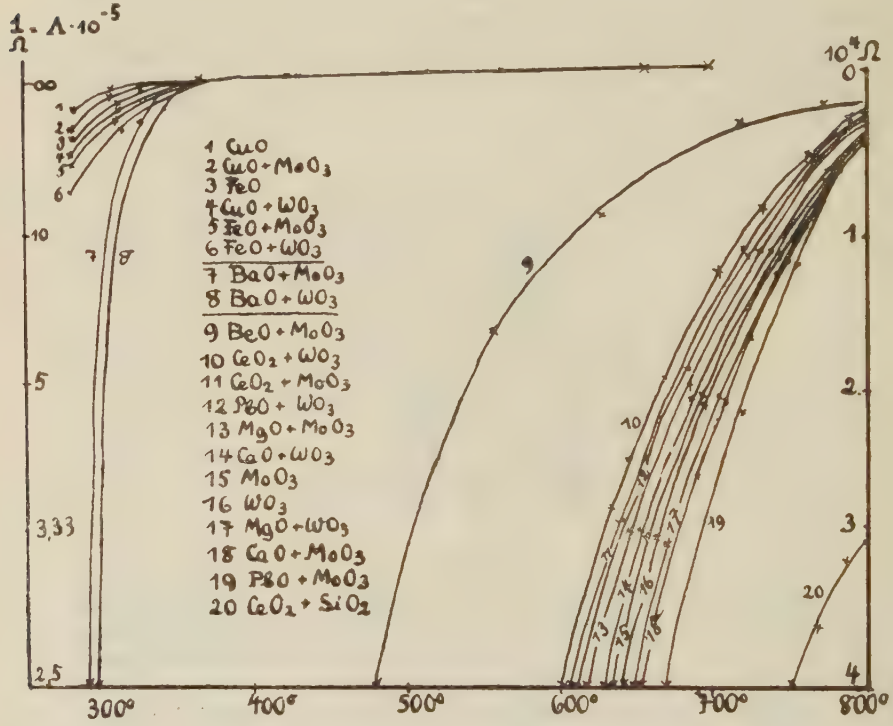

Fig.5.

Wir können drei Gruppen von Reaktionsgemischen voneinander unterscheiden:

1. Reaktionsgemische, in denen mindestens eine der beiden Komponenten schon bei relativ tiefen Temperaturen ein gutes Leitvermögen zeigte. Diese Pastillen enthalten CuO und FeO, deren Widerstand von 15 000 Ω bei 200° bis auf 30—50 Ω bei 400 Grad herabsinkt. Wegen des geringen Widerstandes von CuO und FeO oberhalb 250° kann nach dem beschriebenen Verfahren die Gegenwart geringer Flüssigkeits-

mengen bei den Temperaturen des Beginns der Reaktion nicht festgestellt werden.

2. Verflüssigt sich ein Teil des Reaktionsgemisches, so fällt der Widerstand außerordentlich schnell mit steigender Temperatur ab. Beispiele hierfür sind die molaren Mischungen von WO_3 und MoO_3 mit wasserhaltigem BaO. Da sie das Hydrat $BaO \times H_2O$ enthalten, dessen Schmelzpunkt bei ca. 360° liegt[1]), so ist die starke Widerstandsabnahme zwischen 300 und 350° auf das Schmelzen des $Ba(OH)_2$ zurückzuführen.

3. Nimmt man an, daß die WO_3 und die MoO_3 keine merklichen Beimengungen enthalten, daß also die gefundenen Kurven des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur nahezu die wahren sind, dann darf man auch sagen, daß die Gemenge der beiden Anhydride mit CaO, MgO, Pbo und CeO_2 nicht größere Mengen von Beimengungen enthielten als die WO_3 und MoO_3, während das Gemenge BeO + MoO_3 größere Mengen von Beimengungen zu enthalten schien als die WO_3 und MoO_3.

Vergleicht man das Temperaturintervall, in dem die Reaktionen vor sich gehen, mit dem Temperaturintervall der starken Abnahme des Widerstandes (vgl. die folgende Tabelle), so sieht man, daß in den Mischungen

	Temp.-Intervall der Bildung der Verbindung	Temp.-Intervall d. starken Abnahme des Widerstandes
1. CuO + MoO_3	615—720°	250—340°
CuO + WO_3	600—800°	250—350°
FeO + MoO_3	320—580°	250—370°
FeO + WO_3	260—800°	250—380°
2. BaO + MoO_3	290—580°	290—350°
BaO + WO_3	300—550°	300—360°
3. BeO + MoO_3	400—650°	480—850°
CaO + WO_3	580—950°	630—830°
4. CeO_2 + WO_3	240—600°	600—860°
CeO_2 + MoO_3	200—650°	605—860°
PbO + WO_3	480—700°	610—800°
MgO + MoO_3	425—650°	620—850°
MgO + WO_3	300—600°	650—840°
CaO + MoO_3	425—680°	655—830°
PbO + MoO_3	460—700°	670—820°
SiO_2 + CeO_2	290—900°	750—über 860°

der vierten Gruppe die Reaktionen schon bei Temperaturen beendet sind, bei denen der Widerstand erst den Widerstand von 40 000 Ω zu unterschreiten beginnt. Es scheint also, daß diese Reaktionen auch in Abwesen-

[1]) Balarew, Z. anorg. Ch. 134, 117.

heit von sehr geringen Flüssigkeitsmengen vor sich gehen, deren Betrag unter 0,0001 liegen dürfte. Bei den Reaktionsgemischen der dritten Gruppe können zu Beginn der Reaktion ebenfalls nur verschwindende Mengen von Flüssigkeiten vorhanden sein. Erst während der Reaktion können sich solche in merklicheren Mengen bilden.

Die Bildungswärmen einiger Wolframate und Molybdate.

Eine Reaktion kann in einer pulverförmigen Mischung zweier Kristallarten nur dann vor sich gehen, wenn bei derselben Wärme frei wird. Da in Mischungen von Tonerde + WO_3, $Fe_2O_3 + WO_3$ und $Fe_2O_3 + MoO_3$ eine Reaktion beim Erhitzen bis 700° nicht eintritt, so lag die Möglichkeit vor, daß die Bildungswärme dieser Verbindungen eine endotherme ist, während in allen anderen Mischungen, in denen die Reaktion vor sich geht, die Bildungswärme eine exotherme sein muß. Ferner sollte das Flächenstück zwischen der ersten Erhitzungskurve und der Ofenkurve gleich sein dem Produkt aus der Bildungswärme der Verbindung pro Mol und der umgesetzten Menge in Molen. Diese Beziehung, die es ermöglichen würde, die Reaktionswärme auf Grund der Erhitzungskurve zu ermitteln, sollte ebenfalls geprüft werden.

Zur Bestimmung der Bildungswärmen der Wolframate und Molybdate wurden in der Regel die Lösungen der Chloride der betreffenden Metalle mit äquivalenten Mengen von Na_2WO_4 bzw. Na_2MoO_4 in 1,5%iger Lösung im Kalorimeter gemischt und die bei der Mischung auftretende Temperaturveränderung bestimmt. Hierbei entstanden Niederschläge von Wolframaten und Molybdaten, die teilweise Hydrate waren.

Die Versuchsanordnung bei der Ausführung dieser Messungen war im wesentlichen dieselbe wie die bei der Bestimmung der Neutralisationswärme. Die spezifischen Wärmen der Na_2WO_4- und Na_2MoO_4-lösungen wurden mittels eines Kalorifers bestimmt. Die spezifischen Wärmen zwischen 20 und 100° der entstandenen Fällungen wurden, nachdem sie getrocknet und zu einer Pastille zusammengepreßt waren, bestimmt.

Die betreffenden Fällungsreaktionen vollzogen sich nach der Reaktionsgleichung.

$$MeCl_2 + Na_2WO_4 = MeWO_4 + 2\ NaCl + a\ cal.$$

In dieser Gleichung sind die Bildungswärmen der Metallchloride aus Oxyden und HCl, die Lösungswärme der WO_3 in NaOH und die Neutralisationswärme des Na_2O mit HCl bekannt. Wenn für die Fällungsreaktionen der a-Wert ermittelt ist, so bleibt als einzige Unbekannte die Bildungswärme des Wolframats aus WO_3 und MeO übrig. Zur Bildung des $PbWO_4$ wurde eine Lösung von $Pb(NO_3)_2$, zu der des $FeWO_4$ eine Lösung von $FeSO_4$ und zu der des Tonerdesalzes eine Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ benutzt.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

	Bildungswärme pro Mol in kg-Kalorien		Mittel
$CaWO_4$	39,6	40,0	39,8
$BaWO_4$	74,5	72,6	73,5
$SrWO_4$	55,9	56,9	56,4
$BaMoO_4$	60,5	59,7	60,1
$PbMoO_4$	32,1	34,0	33,1
$CuWO_4 \times 2\,H_2O$	18,0	20,0	19,0
$FeWO_4 \times 3\,H_2O$	18,1	16,2	17,2
$Fe_2(WO_4)_3 \times 8\,H_2O$	8,8	5,6	7,2
$Al_2(WO_4)_3 \times x\,H_2O$	−94,6	−91,1	−92,8
$Fe_2(MoO_4)_3 \times x\,H_2O$	−30,1	−28,6	−29,3

Um die Bildungswärme der letzteren fünf wasserfreien Salze zu erhalten, ist noch die positive Hydratationswärme von den angegebenen Werten abzuziehen.

Die spezifischen Wärmen der Wolframate und Molybdate sowie ihre Molekularwärmen und die nach Kopp berechneten Molekularwärmen sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die Atomwärme des Sauerstoffs

	Spez. Wärme bestimmt	Molekular-wärme	Molekular-wärme nach Kopp
$CaWO_4$	0,102	29,3	28,8
$BaWO_4$	0,073	28,4	28,8
$SrWO_4$	0,087	29,2	28,8
$CuWO_4$	0,092	28,7	28,8
$PbWO_4$	0,062	28,6	28,8
$FeWO_4$	0,095	28,9	28,8
$BaMoO_4$	0,097	29,1	28,8
$PbMoO_4$	0,078	28,5	28,8

wurde nach Kopp gleich 4,00, die der übrigen Elemente gleich 6,40 gesetzt.

Wie erwähnt, soll der folgende Quotient für dieselbe Erhitzungsgeschwindigkeit der pulverförmigen Mischungen einen unveränderlichen Wert q haben:

$$\frac{\text{Bildungswärme pro Mol} \times \text{umgesetzte Menge in Molen.}}{\text{Größe der Fläche zwischen Erhitzungs- und Ofenkurve.}}$$

Die betreffenden Werte zeigt die nächste Tabelle.

	Große der Fläche in qmm	Mittel	Umsatz in Molen	Bildungswärme in Kg kal	q	Mittel
WO_3 + CaO	170;200	185	0,93	39,8	0,21;0,19	0,21
WO_3 + BaO	340;390	365	0,95	73,5	0,22;0,19	0,20
WO_3 + PbO	210;245	228	0,94	45,4	0,20;0,18	0,19
MoO_3 + BaO	310;380	345	0,93	60,1	0,17;0,20	0,19
MoO_3 + PbO	170;140	155	0,95	33,1	0,18;0,22	0,20

Für gleiche Erhitzungsgeschwindigkeit trifft also die erwartete Beziehung mit einer Genauigkeit von 20% zu. Auf Grund dieser Beziehung kann die Bildungswärme einiger Wolframate und Molybdate in pulverförmigen Mischungen mit Hilfe des Quotienten q angenähert berechnet werden. q wurde im Mittel gleich 0,20 gesetzt. Auf diese Weise ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle:

	Größe der Fläche in qmm	Umsatz in Molen	Bildungswarme in Kg. = Kalorien
$MgMoO_4$	11	0,31	7,3
$BeMoO_4$	7	0,31	4,0
$FeMoO_4$	14	0,25	13,5
$CuMoO_4$	45	0,98	9,2
$CaMoO_4$	120	0,91	26,5
$MgWO_4$	3	0,18	3,4
$CuWO_4$	60	0,99	12,1
$FeWO_4$	31	0,58	9,6

Vergleicht man die Werte der Bildungswärmen des wasserfreien $CuWO_4$ und $FeWO_4$ mit denen des wasserhaltigen $CuWO_4$ und $FeWO_4$ der Tabelle auf S. 21, so ergibt sich als angenäherte Hydratationswärme des $CuWO_4$ 6,9 Kg-Kal. und als die des $FeWO_4$ 7,6 Kg. Kal.

Die Kinetik der Bildungsreaktionen der Wolframate und Molybdate.

Für den Umsatz ist die Durchlässigkeit des Reaktionsproduktes für die reagierenden Stoffe von maßgebender Bedeutung. Denn wenn diese Schicht nicht durchlässig wäre, dann müßte die Bildung des Reaktionsproduktes bei einer Schicht molekularer Dicke aufhören. Es kommt also vor allem darauf an, die Dicke des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden Pastillen aus WO_3 und CuO aufeinandergepreßt, an der Seite angeschliffen, so daß

eine scharfe Trennungslinie entstand, dann in einen auf konstante Temperatur vorgewärmten Ofen gelegt und die Dicke der entstehenden orangefarbenen $CuWO_4$-schicht von Zeit zu Zeit gemessen (mikroskopisch)[1]). Auf diese Weise entstanden die Kurven 1 und 2 der Fig. 6.

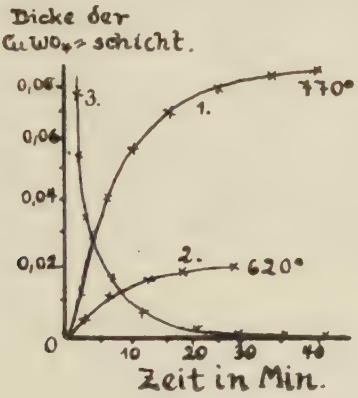

Fig. 6.

Da die Pastillen, die einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 3 mm hatten, die Temperatur des Ofens erst in 2 Minuten im Mittel annahmen, so ist der Verlauf der Kurven in den ersten Minuten ein verzögerter. Man erkennt, daß die Verdickungsgeschwindigkeit der $CuWO_4$-schicht mit der Zeit beständig abnimmt. Bei 770° hat die Schicht in 30 Minuten eine Dicke von 0,08 mm erreicht, die sich dann nur sehr wenig vergrößerte. Bei 620° war die Schichtdicke nach 25 Minuten 0,016 mm. Zeichnet man die Differentialkurve der Kurve 1, die Kurve 3, so ersieht man auch aus ihrem Verlauf, daß die Verdickungsgeschwindigkeit zuerst sehr groß ist und dann beständig abnimmt. Die Differentialkurve nähert sich asymptotisch der Abszissenachse.

Der mathematische Ausdruck für die Kurven 1 und 2 der Fig. 6 ist $l = b \times \log t + a$, wenn l die Schichtdicke, t die Zeit, b die Neigung der Geraden, die erhalten wird, wenn l und $\log t$ in ein Koordinatensystem eingetragen werden, und a die Schichtdicke nach der ersten Minute bedeutet. Bestimmt man die a- und b-Werte der Fig. 6, 1, so erhält man $l = 0{,}5 \log t + 0{,}006$. Berechnet man nun für mehrere t-Werte die betreffenden l-Werte, so kann man die beobachteten l-Werte mit den berechneten vergleichen und an der Differenz der beiden Werte erkennen, bis zu welcher Genauigkeit das gefundene Gesetz der Exponentialfunktion Gültigkeit hat. In folgender Tabelle sind diese Werte eingetragen.

[1]) Anm. Die Eichung des Okularmikrometers ergab: 1 Teilstrich = 0,029 mm.

Zunahme der Dicke l in 0,001 mm bei 770°

$CuO + WO_3 = CuWO_4$

t Min.	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	35,0	40,5	+ 5,5
10	53,0	56,0	+ 3,0
15	67,0	64,0	− 3,0
20	74,5	70,8	− 3,7
25	78,5	75,5	− 3,0
30	80,0	80,3	+ 0,3
35	81,0	82,0	+ 1,0
40	81,5	85,5	+ 4,0

Die Dicke der $CuWO_4$-schicht wäre also nach der ersten Minute nach obiger Gleichung 0,006 mmm. Nun ergab ein Versuch, daß die Pastille erst nach 1½ Minuten die Temperatur des Ofens annahm. Korrigiert man die beobachteten Werte in diesem Sinne, indem man die Kurve um 1,5 Min. parallel sich selbst verschiebt, so erhält man als mathematischen Ausdruck für die dann erhaltene Kurve $l = 0{,}5 \log t + 0{,}01$. Die Schichtdicke der $CuWO_4$-schicht ist also nach der ersten Minute 0,01 mm, wenn die Pastille sofort die Temperatur des Ofens annehmen würde. Die folgende Tabelle gibt die beobachteten und nach obiger Formel berechneten Werte für die Schichtdicke wieder.

Zunahme der Dicke l in 0,001 mm bei 770°

$CuO + WO_3 = CuWO_4$.

t Min.	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	43,0	44,0	+ 1
10	59,0	58,1	− 0,9
15	70,0	66,2	− 3,8
20	76,0	72,2	− 3,8
25	78,0	77,0	− 1,0
30	80,0	81,1	+ 1,1
35	81,0	83,0	+ 2,0
40	81,5	87,0	+ 5,5

In gleicher Weise wurde für die Kurve 2 der Fig. 6 der Ausdruck $l = 0{,}1 \log t + 0{,}004$ erhalten, wie folgende Tabelle es zeigt:

Zunahme der Dicke l in 0,001 mm bei 620°.

$CuO + WO_3 = CuWO_4$.

t Min.	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	11,0	11,2	+ 0,2
10	15,0	14,5	− 0,5
15	16,0	16,4	+ 0,4
20	17,0	17,8	+ 0,8

Die lineare Verdickungsgeschwindigkeit hängt ab von der kristallographischen Orientierung des CuO und der WO_3 zueinander, der Schichtdicke, der Temperatur und einer Konstanten, die dem $CuWO_4$ eigentümlich ist. Auch der Massenumsatz wird durch diese lineare Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die einzelnen Vektoren der linearen Verdickungsgeschwindigkeit sind nicht zu messen, jedoch wird durch obige Messungen der isothermen Verdickung des $CuWO_4$ ein Mittel aus ihnen bestimmt.

An einer Pastille, gepreßt aus WO_3 und CuO, wurde nun folgende Beobachtung gemacht. Außer der nach längerem Erhitzen sich gebildeten $CuWO_4$-schicht war an der Grenze zur WO_3 eine nicht scharf begrenzte gelbgrüne Schicht sichtbar, ebenso an der Grenze zum CuO eine dunkelgrüne Schicht. Diese beiden Schichten gingen allmählich in die Farbe der WO_3 bzw. des CuO über. Unter dem Mikroskop waren orange $CuWO_4$-teilchen in diesen Schichten zu erkennen. Man kann sich vorstellen, daß in diese Schichten $CuWO_4$-fäden hineinragen, wodurch die Mischfarbe hervorgerufen wird. Diese verschieden langen Fäden brechen ab infolge schlechter Berührung der Körner. Die Verdickungsgeschwindigkeit der $CuWO_4$-schicht wird also mit der Zeit abnehmen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden eine PbO- und WO_3-pastille aufeinandergepreßt und die Dicke der entstehenden, weißen $PbWO_4$-schicht in Abhängigkeit von der Zeit bei 700° gemessen. Die entstandene Kurve gehorcht ebenfalls dem Exponentialgesetz, wie die folgende Tabelle es zeigt:

Zunahme der Dicke l in 0,001 mm bei 700°.

$PbO + WO_3 = PbWO_4$

$l = 0{,}19 \log t + 0{,}004$.

t Min.	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	16,0	17,0	+ 1,0
10	24,0	23,0	− 1,0
15	26,5	24,0	− 2,5
20	27,8	29,0	+ 1,2
25	28,5	28,0	− 0,5
30	29,5	31,0	+ 1,5
35	30,0	33,0	+ 3,0

Bei einer solchen Pastille war außer der weißen $PbWO_4$-schicht keine weitere Schichtenbildung infolge der besseren Deckung der weißen Farbe durch die des PbO und der WO_3 zu erkennen.

Da die Verdickung der $CuWO_4$-schicht dem logarithmischen Gesetz gehorcht, so muß auch der Umsatz diesem Gesetz folgen. Ein molares Gemenge aus CuO und WO_3, nicht gepreßt, wurde in einem vorgewärmten Ofen bei 800° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben zwecks Analyse herausgenommen. Die erhaltenen Werte sind in Fig. 7 wiedergegeben.

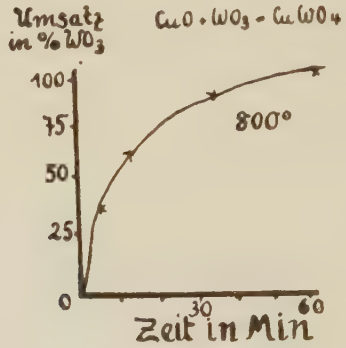

Fig. 7.

Die Kurve gehorcht dem logarithmischen Gesetz, wie die folgende Tabelle es zeigt:

Umsatz l in % WO_3 bei 800°.

$$CuO + WO_3 = CuWO_4$$

$$l = 0{,}5 \log t + 13$$

t Minuten	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	45,0	45,8	+ 0,8
10	58,0	60,0	+ 2,0
30	85,0	82,5	− 2,5
35	89,0	85,5	− 3,5
60	95,0	96,8	+ 1,8

Dieselben Untersuchungen wurden mit molaren Mengen aus CaO und WO_3 und MgO und MoO_3 vorgenommen. Zum Teil wurden die Erhitzungen

mit lockerem Pulver, zum Teil mit gepreßten Pastillen ausgeführt. Die Resultate zeigen die folgenden Tabellen:

Umsatz l in % CaO bei 800°
$CaO + WO_3 = CaWO_4$; nicht gepreßt;
$l = 0{,}86 \log t + 14{,}5$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
1/3	25,0	27,5	+2,5
1	50,0	48,3	−1,7
2	63,0	60,5	−2,5
4	77,0	74,0	−3,0
8	85,0	87,0	+2,0

Umsatz l in % CaO bei 650°
$CaO + WO_3 = CaWO_4$; nicht gepreßt;
$l = 0{,}38 \log t + 14$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
1/3	19,0	19,6	+0,6
1	30,0	28,7	−1,3
2	35,0	34,0	−1,0
4	39,0	39,9	+0.9

Umsatz l in % MgO bei 500°
$MgO + MoO_3 = MgMoO_4$; gepreßt;
$l = 0{,}86 \log t + 6$

t Minuten	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	11,0	11,8	+0,8
10	15,0	14,2	−0,8
20	17,0	16,9	−0,1
40	19,0	19,5	+0,5
60	20,0	21,4	+1,4

Umsatz l in % MgO bei 500°
$MgO + MoO_3 = MgMoO_4$; nicht gepreßt;
$l = 0{,}08 \log t + 1{,}5$

t Minuten	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
5	6,8	7,2	+0,5
20	13,0	12,0	−1,0
50	15,0	15,2	+0,2
80	16,0	16,5	+0,5

Umsatz l in % MgO bei 450°
$MgO + MoO_3 = MgMoO_4$; nicht gepreßt
$l = 0{,}03 \log t + 1{,}8$

t Minuten	l beobachtet	l berechnet	Differenz
0	0	0	0
10	4,0	4,5	+ 0,5
15	5,0	5,0	0,0
30	6,0	5,7	− 0,3
60	6,0	6,5	+ 0,5
70	6,3	6,8	+ 0,5

Vergleicht man den Umsatz in demselben Reaktionsgemenge, welches das eine Mal als lockeres Pulver, das andere Mal gepreßt als Pastille

erhitzt wurde, so ersieht man beim $MgO + MoO_3$, daß der Umsatz in der Pastille erhöht wurde. Dasselbe Resultat war bei Gemengen bestehend aus $WO_3 + CeO_2$, $MoO_3 + CeO_2$ und $SiO_2 + CeO_2$ erhalten worden.

Von sehr großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Korngröße der Pulver, die miteinander reagieren. Bei der Bildung des $CaMoO_4$ und $PbWO_4$ wurde der Umsatz bei Anwendung verschiedener Korngrößen der Komponenten bestimmt. Eine Vergrößerung der Korngröße ergab eine Abnahme der umgesetzten Mengen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Korngröße des CaO in mm	Korngröße der MoO_3 in mm	In Reakt. getr. % MoO_3 erhitzt bis 675°	Korngröße des PbO in mm	Korngröße der WO_3 in mm	In Reakt. getr. % WO_3 erhitzt bis 600°
0,005	0,005	70,66	0,007	0,003	44,42
1,3	0,005	60,56	1,3	0,003	12,11
1,3	1,3	45,05	1,3	1,3	7,25

Die $CuWO_4$-schicht erreicht nach 30 Minuten bei 770° eine Dicke von 0,08 mm. Preßt man eine Pastille aus einem Gemenge von $CuO + WO_3$ von einer gleichmäßigen Korngröße, 0,16 mm Durchmesser, und erhitzt dieselbe bei 770° 30 Minuten lang, so müßte ein nahezu 100%iger Umsatz stattfinden. Dasselbe dürfte nicht mehr der Fall sein, wenn der Durchmesser des Korns über 0,16 mm beträgt, da dann unverbundene CuO- und WO_3-teilchen zurückbleiben würden. Aus der nächsten Tabelle ersieht man, daß dies durch den Versuch bestätigt wird. War der durchschnittliche Durchmesser der Teilchen kleiner als ca. 0,2 mm, so wurde ein Umsatz von 98,6% im Mittel erzielt, dagegen nicht, sobald der Teilchendurchmesser die Grenze von 0,2 mm überschritt.

⌀ d. Korns in mm	Umsatz in % CuO
0,007	98,9
0,14	98,3
0,20	96,5
0,30	82,3
0,48	58,8
1,00	24,0

Durch Rühren eines Pulvergemisches während des Erhitzens kann man den Umsatz pro Zeiteinheit bedeutend erhöhen. Ein molares Gemenge von FeO und MoO_3 wurde im vorgewärmten Ofen im N_2-strome bei 400° unter Rühren mittels eines Glasrührers drei Stunden hindurch erhitzt. Die erhaltenen Werte zeigen die folgenden Tabellen, in denen auch die mathematischen Ausdrücke der resultierenden Kurven und die

aus ihnen berechneten Werte des Umsatzes l eingetragen sind. Der Vergleich mit den Werten der umgesetzten Menge, die erhalten wurde, während die Mischung nicht gerührt wurde, ergibt einen Unterschied von 56% FeO bei dreistündigem Erhitzen.

Umsatz l in % FeO bei 400°
$FeO + MoO_3 = FeMoO_4$
gerührt
$l = 1{,}34 \log t + 16$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Diff.
0	0	0	0
½	47,0	48,0	+1,0
1	70,0	68,0	−2,0
2	89,0	87,8	−1,2
3	98,0	99,5	+1,5

Umsatz l in % FeO bei 400°
$FeO + MoO_3 = FeMoO_4$
nicht gerührt
$l = 0{,}36 \log t + 8{,}7$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Diff.
0	0	0	0
½	17,0	17,4	+0,4
1	23,0	22,7	−0,3
2	28,0	27,9	−0,1
3	31,0	31,4	+0,4

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten beim Erhitzen eines gerührten Gemenges von $CeO_2 + WO_3$ bei 400°, wie die nächste Uebersicht es zeigt:

Umsatz l in % WO_3 bei 400°
$4\,CeO_2 + 6\,WO_3 = 2\,Ce_2(WO_4)_3 + O_2$
gerührt
$l = 1{,}06 \log t + 5{,}7$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Diff.
0	0	0	0
½	32,0	31,4	−0,6
1	47,0	47,4	+0,4
2	64,0	63,3	−0,7
3	73,0	73,5	+0,5

Umsatz l in % WO_3 bei 400°
$4\,CeO_2 + 6\,WO_3 = 2\,Ce_2(WO_4)_3 + O_2$
nicht gerührt
$l = 0{,}41 \log t + 2$

t Stunden	l beobachtet	l berechnet	Diff.
0	0	0	0
½	12,0	11,8	−0,2
1	18,0	18,3	+0,3
2	25,0	24,5	−0,5
3	27,0	28,0	+1,0

Statt durch Rühren kann man auch auf einem anderen Wege die Ausbeute bei einer Reaktion erhöhen. Man pulverisiert ein erhitztes Gemisch noch einmal und erhitzt es zum zweiten Male. Wird dies ein paar Mal wiederholt, so kann man nach jedesmaligem Erhitzen einen erhöhten Umsatz feststellen. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werte für die Reaktion

$$4\,CeO_2 + 6\,WO_3 = 2\,Ce_2(WO_4)_3 + O_2$$

eingetragen. Die Erhitzungen wurden bei 400° je 1½ Stunden durchgeführt.

Zahl der Erhitzungen	Umsatz in % WO_3
1	20,5
2	40,1
3	56,2
4	68,0

Ein großer Teil der Reaktionen zwischen basischen Oxyden und WO_3 und MoO_3 verläuft, soweit zu beurteilen, ohne Beteiligung geringer Flüssigkeitsmengen. Jedenfalls kann diese Flüssigkeitsmenge kaum mehr als 0,00001 der Masse betragen. Die Annahme, daß Flüssigkeitsmengen für den Verlauf zwischen festen Phasen vor sich gehender Reaktionen unbedingt notwendig sind, ist hypothetisch und wird durch die Anschauungen, die man sich über die Kinetik der Reaktionen zwischen zwei Kristallarten zu bilden hat, auch nicht erfordert.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Tammann für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

LEBENSLAUF.

Ich, Friedrich Westerholt, wurde am 14. Dezember 1899 in Bremen geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich zunächst in einer Volksschule, dann auf dem Realgymnasium meiner Vaterstadt. Im Mai 1917 bestand ich die Notreifeprüfung, um dann in den Heeresdienst einzutreten. Ich nahm ein Jahr an den Kämpfen im Westen teil, wurde verwundet und im Juni 1919 entlassen. Im Herbst desselben Jahres ließ ich mich in Göttingen immatrikulieren, um mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften und vom W. S. 1920/21 an dem der Chemie zu widmen.

Das erste und zweite chemische Verbandsexamen legte ich in Göttingen am 28. VI. 1922 und 27. IV. 1923 ab.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Borsche, Coehn, Frank, Jander, Köß, Landau, Mügge, Neder, Noether, Pohl, Reich, Remy, Runge, Tammann, v. Traubenberg, Wiechert, Windaus.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.